

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 1 月 2 2 日
Date of Application:

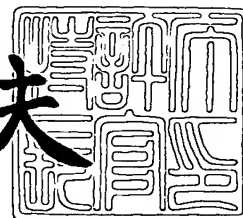
出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 1 3 0 3 8
Application Number:
[ST. 10/C] : [J P 2 0 0 3 - 0 1 3 0 3 8]

出 願 人 同和鉱業株式会社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 1 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 7 4 0 1

【書類名】 特許願
【整理番号】 DK202019
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C22C 9/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式
会社内

【氏名】 猪鼻 康雄

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式
会社内

【氏名】 菅原 章

【発明者】

【住所又は居所】 東京都千代田区丸の内一丁目 8 番 2 号 同和鉱業株式
会社内

【氏名】 佐藤 敏洋

【特許出願人】

【識別番号】 000224798

【氏名又は名称】 同和鉱業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100107548

【弁理士】

【氏名又は名称】 大川 浩一

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 銅基合金およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 8～45重量%のZnと0.2～12.0重量%のSnの少なくとも一方と、20～1000ppmのCを含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなることを特徴とする銅基合金。

【請求項 2】 前記銅基合金が、さらに0.01～10.0重量%のMnと、0.01～10.0重量%のAlと、0.01～3.0重量%のSiと、0.01～15.0重量%のNiと、0.01～5.0重量%のFeと、0.01～5.0重量%のCrと、0.01～2.5重量%のCoと、0.01～3.0重量%のTiと、0.001～4.0重量%のBiと、0.05～4.0重量%のPbと、0.01～2.0重量%のMgと、0.01～0.5重量%のPと、0.0005～0.5重量%のBと、0.01～0.1重量%のCaと、0.01～0.1重量%のYと、0.01～0.1重量%のSrと、0.01～1.0重量%のBeと、0.01～0.5重量%のZrと、0.1～3.0重量%のNbと、0.1～3.0重量%のVと、0.1～3.0重量%のHfと、0.1～3.0重量%のMoと、0.1～3.0重量%のTaのうちの1種または2種以上の元素を、その総量が50重量%以下になるように含むことを特徴とする、請求項 1 に記載の銅基合金。

【請求項 3】 α 相以外の相であり融点が800℃以下である相が20体積%以下であることを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載の銅基合金。

【請求項 4】 液相線温度と固相線温度の差が30℃以上であることを特徴とする、請求項 1 乃至 3 のいずれかに記載の銅基合金。

【請求項 5】 銅基合金の原料を加熱して溶解した後に冷却することにより8～45重量%のZnと0.2～12.0重量%のSnの少なくとも一方を含有する銅基合金を製造する方法において、銅基合金の原料に20～1000ppmのCを含有させることを特徴とする、銅基合金の製造方法。

【請求項 6】 前記銅基合金の原料が、表面に吸着したCを含むことを特徴とする、請求項 5 に記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 7】 前記銅基合金の原料が、C を含有する母合金を含むことを特徴とする、請求項 5 または 6 に記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 8】 前記銅基合金の原料が、液相線温度 1050℃ 以下の銅基合金を溶湯の重量に対して 20% 以上含むことを特徴とする、請求項 5 乃至 7 のいずれかに記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 9】 前記銅基合金の原料が S_n で表面処理した材料を含むことを特徴とする、請求項 5 乃至 8 のいずれかに記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 10】 前記銅基合金の原料を、C を 70% 以上含む固形物で被覆した容器内で加熱して溶解させることを特徴とする、請求項 5 乃至 9 のいずれかに記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 11】 前記銅基合金の原料を溶解する際に、C より O との親和力が強い固体脱酸剤を添加することを特徴とする、請求項 5 乃至 10 のいずれかに記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 12】 前記固体脱酸剤として、B、Ca、Y、P、Al、Si、Mg、Sr および Be のうち 1 種以上を、溶湯の重量に対して 0.005～0.5 重量% 添加することを特徴とする、請求項 11 に記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 13】 前記銅基合金が、さらに 0.01～10.0 重量% の Mn と、0.01～10.0 重量% の Al と、0.01～3.0 重量% の Si と、0.01～15.0 重量% の Ni と、0.01～5.0 重量% の Fe と、0.01～5.0 重量% の Cr と、0.01～2.5 重量% の Co と、0.01～3.0 重量% の Ti と、0.001～4.0 重量% の Bi と、0.05～4.0 重量% の Pb と、0.01～2.0 重量% の Mg と、0.01～0.5 重量% の P と、0.0005～0.5 重量% の B と、0.01～0.1 重量% の Ca と、0.01～0.1 重量% の Y と、0.01～0.1 重量% の Sr と、0.01～1.0 重量% の Be と、0.01～0.5 重量% の Zr と、0.1～3.0 重量% の Nb と、0.1～3.0 重量% の V と、0.1～3.0 重量% の Hf と、0.1～3.0 重量% の Mo と、0.1～3.0 重量% の Ta のうちの 1 種または 2 種以上の元素を、その総量が 50 重量% 以下になるように含むことを特徴とする、

請求項 5 乃至 12 のいずれかに記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 14】 前記銅基合金の α 相以外の相であり融点が 800℃以下である相が 20 体積%以下であることを特徴とする、請求項 5 乃至 13 のいずれかに記載の銅基合金の製造方法。

【請求項 15】 前記銅基合金の液相線温度と固相線温度の差が 30℃以上であることを特徴とする、請求項 5 乃至 14 のいずれかに記載の銅基合金の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、コネクタなどの電気電子部品用材料として使用される熱間加工性に優れた銅基合金およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のエレクトロニクスの発達により、種々の機械の電気配線の複雑化や高集積化が進み、それに伴ってコネクタなどの電気電子部品用の伸銅品材料の使用量が増加している。また、コネクタなどの電気電子部品は、軽量化、高信頼性化および低コスト化が要求されている。これらの要求を満たすために、コネクタ用銅合金材料は、薄肉化され、また、複雑な形状にプレスされるので、強度、弾性、導電性、曲げ加工性およびプレス成形性が良好でなければならない。

【0003】

Cu に Sn および P を含むりん青銅は、優れたばね特性、加工性、プレス打抜き性などの特徴を有しており、コネクタなどの多くの電気電子部品に利用されているが、製造コストの低減や導電性の向上などが求められていた。また、りん青銅は、熱間加工性が悪く、熱間加工を行うと割れが生じ易いため、りん青銅の板状体を製造する一般的な方法として、横型連続鑄造により得られた厚さ 10～30 mm 程度の鑄塊の均質化処理、冷間圧延および焼鈍を繰り返すことによりりん青銅の板状体を製造する方法が使用されている。したがって、りん青銅の熱間加工性の向上は、りん青銅の製造コストの低減に大きく寄与することができる。こ

のようなりん青銅の熱間加工性を向上させる方法として、熱間圧延時の温度条件や加工条件を所定の条件にすることによってりん青銅の熱間加工性を向上させる方法（例えば、特許文献1、特許文献2参照）や、熱間加工性を向上させるFe、Ni、CoおよびMnを添加するとともに熱間加工性を阻害する元素を微量に規制することによってりん青銅の熱間加工性を向上させる方法（例えば、特許文献3）が提案されている。

【0004】

また、CuにZnを含む黄銅は、優れた加工性、プレス抜き性、低コストなどの特徴を有しており、コネクタなどの多くの電気部品などに利用されている。しかしながら、部品の小型化や使用環境の劣悪化に対応するため、黄銅は、高強度化、高ばね性、耐応力緩和特性および耐応力腐食割れ性をさらに向上させることが求められていた。このような状況を鑑み、Cu-Zn系合金に所定量のSnを添加して上記の特性を向上させる方法が提案されている（例えば、特許文献4、特許文献5参照）。

【0005】

【特許文献1】

特開昭63-35761号公報（2頁左上欄18行-3頁右下欄4行）

【特許文献2】

特開昭61-130478号公報（2頁左上欄2行-左上欄11行）

【特許文献3】

特開2002-275563号公報（段落番号0006-0007）

【特許文献4】

特開2001-294957号公報（段落番号0013-0014）

【特許文献5】

特開2001-303159号公報（段落番号0009-0010）

【0006】

【発明が解決しようとする課題】

しかし、上記の特許文献1～3に開示された方法では、製造条件上の制約や成

分元素の制約が多いため、これらの制約がより少ない方法が求められている。

【0007】

また、上記の特許文献4および5に開示されたCu-Zn-Sn合金は、通常、縦型連続鑄造によって鑄造し、得られた鑄塊を加熱炉で加熱し、この鑄塊を熱間圧延により伸展し、その後、冷間圧延と焼鈍を繰返すことによって、所定の板厚にされている。Cu-Zn-Sn合金は、Snを添加することにより、引張強さや0.2%耐力などの機械特性、耐応力緩和特性および耐応力腐食割れ性を向上させることができるが、熱間加工性の改善が望まれていた。すなわち、Cu-Zn-Sn合金では、熱間圧延時に割れが発生することがあり、製品の表面品質や歩留りの低下をもたらすことがあるため、熱間加工性の改善が望まれていた。

【0008】

CuやCu-Zn合金にSnを添加することにより熱間加工性が低下する理由としては、銅基合金の液相線と固相線の温度差が大きくなる点が挙げられる。これにより、鑄造時にSnやZnが偏析し、凝固時に低融点の相が残存することにより、例えば、Cu-Zn-Sn系合金では、Cu-Sn系ε相、Cu-Zn系γ相、Sn固溶体にCuやZnが固溶した相などの低融点の相が残存することにより、熱間圧延を行う際の過熱時に残存した第二相が溶解し、熱間加工性の低下をもたらしており、より熱間加工性に優れた銅基合金が求められていた。Cu-Zn系合金にSnを添加した場合は、CuにSnを添加した場合と比べて、さらに固相線温度と液相線温度の差が大きくなり易く、熱間加工性の改善が望まれていた。

【0009】

また、Cu-Zn合金やCu-Sn合金にMn、Al、Si、Ni、Fe、Cr、Co、Ti、Bi、Pb、Mg、P、Ca、Y、Sr、Be、Zrを添加した場合も、添加元素による0.2%耐力、引張強さ、ばね限界値、耐応力緩和特性、耐応力腐食割れ性および耐脱亜鉛性などの特性の向上は期待できるものの、上記の液相線と固相線の差（溶融凝固範囲）が大きくなることにより、熱間加工性が低下するため、より簡便に歩留りよく鑄造できる銅基合金が求められていた。

【0010】

銅基合金における熱間加工時の割れを防ぐ方法として、例えば、特許文献4では、Cu-Zn-Sn合金において熱間割れの発生を防ぐために、組成の制限、溶解鑄造時の冷却速度の制御、さらに熱間圧延の最高温度の制限などの方法を提案しているが、より簡便に銅基合金の熱間加工性を改善する方法が望まれている。

【0011】

したがって、本発明は、このような従来の問題点に鑑み、ZnまたはSnの少なくとも一方を含有し且つ熱間加工性に優れた銅基合金、およびその銅基合金を簡便に製造することができる銅基合金の製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決するために鋭意研究した結果、ZnとSnの少なくとも一方を含有する銅基合金に微量のCを含有させることにより銅基合金の熱間加工性が大幅に向上させることができることを見出し、また、通常Cu中の固溶度が小さく且つCuとの比重差が大きいために容易に銅基合金に含有させることが難しいCを効率的に含有させる方法を見出し、本発明を完成するに至った。

【0013】

すなわち、本発明による銅基合金は、8～45重量%のZnと0.2～12.0重量%のSnの少なくとも一方と、20～1000ppmのCを含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなることを特徴とする。

【0014】

この銅基合金は、さらに0.01～10.0重量%のMnと、0.01～10.0重量%のAlと、0.01～3.0重量%のSiと、0.01～15.0重量%のNiと、0.01～5.0重量%のFeと、0.01～5.0重量%のCrと、0.01～2.5重量%のCoと、0.01～3.0重量%のTiと、0.001～4.0重量%のBiと、0.05～4.0重量%のPbと、0.01～2.0重量%のMgと、0.01～0.5重量%のPと、0.0005～0.

5重量%のBと、0.01~0.1重量%のCaと、0.01~0.1重量%のYと、0.01~0.1重量%のSrと、0.01~1.0重量%のBeと、0.01~0.5重量%のZrと、0.1~3.0重量%のNbと、0.1~3.0重量%のVと、0.1~3.0重量%のHfと、0.1~3.0重量%のMoと、0.1~3.0重量%のTaのうちの1種または2種以上の元素を、その総量が50重量%以下になるように含んでもよい。また、上記の銅基合金において、 α 相以外の相であり融点が800℃以下である相が20体積%以下であるのが好ましい。さらに、液相線温度と固相線温度の差が30℃以上であるのが好ましい。

【0015】

また、本発明による銅基合金の製造方法は、銅基合金の原料を加熱して溶解した後、冷却することにより8~45重量%のZnと0.2~12.0重量%のSnの少なくとも一方を含有する銅基合金を製造する方法において、銅基合金の原料に20~1000ppmのCを含有させることを特徴とする。

【0016】

上記の銅基合金の製造方法において、銅基合金の原料が、表面に吸着したCを含む原料、Cを含有する母合金、液相線温度1050℃以下の銅基合金を溶湯の重量に対して20%以上含む原料、またはSnで表面処理した材料を含むのが好ましい。また、銅基合金の原料を、Cを70%以上含む固形物で被覆した容器内で加熱して溶解させるのが好ましい。さらに、銅基合金の原料を溶解する際に、CよりOとの親和力が強い固体脱酸剤を添加するのが好ましい。この固体脱酸剤として、B、Ca、Y、P、Al、Si、Mg、SrおよびBeのうち1種以上を、溶湯の重量に対して0.005~0.5重量%添加するのが好ましい。

【0017】

また、上記の銅基合金の製造方法において、銅基合金が、さらに0.01~10.0重量%のMnと、0.01~10.0重量%のAlと、0.01~3.0重量%のSiと、0.01~15.0重量%のNiと、0.01~5.0重量%のFeと、0.01~5.0重量%のCrと、0.01~2.5重量%のCoと、0.01~3.0重量%のTiと、0.001~4.0重量%のBiと、0.

0.5～4.0重量%のPbと、0.01～2.0重量%のMgと、0.01～0.5重量%のPと、0.0005～0.5重量%のBと、0.01～0.1重量%のCaと、0.01～0.1重量%のYと、0.01～0.1重量%のSrと、0.01～1.0重量%のBeと、0.01～0.5重量%のZrと、0.1～3.0重量%のNbと、0.1～3.0重量%のVと、0.1～3.0重量%のHfと、0.1～3.0重量%のMoと、0.1～3.0重量%のTaのうちの1種または2種以上の元素を、その総量が50重量%以下になるように含んでもよい。また、銅基合金の α 相以外の相であり融点が800℃以下である相が20体積%以下であるのが好ましい。さらに、銅基合金の液相線温度と固相線温度の差が30℃以上であるのが好ましい。

【0018】

【発明の実施の形態】

本発明による銅基合金の実施の形態は、8～45重量%のZnと0.2～12重量%のSnの少なくとも一方と、20～1000ppmのCを含有し、残部がCuおよび不可避不純物からなることを特徴とする。このように銅基合金の成分の量を限定した理由は以下の通りである。

【0019】

本発明による銅基合金の実施の形態では、20～1000ppmのCを必須の含有元素とする。Cu-Zn合金やCu-Sn合金などの液相線と固相線の温度差が大きい銅基合金では、鋳塊を熱間圧延すると、鋳塊のエッジ部または表面に熱間割れが発生することがあるが、20～1000ppmのCを含有させることにより、この熱間割れの発生を効果的に抑制することができる。これは、CはCu中の固溶度が小さいため、鋳造時にC単体が析出し、あるいは添加元素または不純物Cの化合物が生成し、核生成サイトとして作用して、鋳塊の結晶粒の微細化をもたらすこと、あるいは結晶粒界へのZnやSnの過度の偏析を抑制し、成分の均一化をもたらす、熱間加工性に悪影響を与える低融点の第二相の析出を抑制するため、加熱中に粒界に偏析したCが熱間圧延時の再結晶を促進することによると考えられる。

【0020】

また、含有させられたCは、脱酸剤として作用し、溶湯中の酸素を除去する作用を有する。溶湯中のCは、Oと反応してCOまたはCO₂などのガス成分となり、溶湯から浮上し、溶湯の脱酸効果をもたらす。Cが20ppm未満では、これらの効果が十分に得られない。一方、Cが1000ppmより多く存在すると、Cまたは添加元素の炭化物が粒界や粒内に大量に生成し、熱間加工性を低下させる。そのため、Cの量は、20～1000ppmであることが必要であり、25～500ppmであることがさらに望ましい。

【0021】

このように、溶湯中にCを含有させてCを含む銅基合金にすることにより、熱間割れの発生を抑制することができる。この作用により、さらに、鑄造鑄型が摩耗することや冷却バランスが崩れることによって、鑄造条件が不安定になったことにより熱間割れが発生し易くなった場合でも、熱間割れの発生を抑制し、歩留りを向上させることが可能である。

【0022】

上記のように銅基合金にCを含有させることによって、銅基合金の熱間加工性を向上させることができるが、このような効果は、銅合金の液相線と固相線の温度差（溶融温度範囲）が30℃以上あるような銅基合金、つまり、鑄造時に凝固偏析が発生し易く、熱間割れの発生し易い銅基合金において、その効果がより顕著に得られる。溶融温度範囲が広い材料では、鑄造時に凝固偏析が進み易く、凝固時に低融点の相が残存しやすい。したがって、液相線温度と固相線温度の差が30℃以上である銅基合金では、その効果がより顕著に得られ、液相線温度と固相線温度の差が50℃以上である銅基合金では、その効果がさらに有効に得られる。

【0023】

さらに、Cを微量に含有させることにより、耐応力腐食割れ性および耐応力緩和特性の向上が可能になる。これは、含有させられたCが、溶解および鑄造後の熱間圧延や焼鈍などの製造プロセスにおいて、結晶粒界に偏析し、結晶粒粗大化を抑制するとともに粒界の腐食を防止するためであると考えられる。

【0024】

銅基合金に Z n を添加すると、銅基合金の強度やばね性が向上し、耐マイグレーション性が向上する。また、Z n は C u より安価であるため、Z n の添加量を増加させることにより、材料のコストダウンを図ることが可能である。しかしながら、Z n の添加量の増加に伴い、耐応力腐食割れ性や耐食性が低下するため、用途に応じて Z n 含有量を使い分ける必要がある。したがって、Z n 含有量としては、8. 0 ～ 4 5 重量%の範囲内で用途に応じて選択することができる。銅基合金をばね材料として使用する場合には、Z n 量が 2 0 ～ 4 5 重量%であることが望ましい。これは、Z n 量が 2 0 重量%以下では Z n による固溶強化が不十分であり、4 5 重量%を超えると β 相が過度に析出して冷間加工性が極端に低下するためである。

【 0 0 2 5 】

銅基合金に S n を添加すると、銅基合金の 0. 2 % 耐力、引張強さ、ばね限界値などの強度・ばね性などの機械的特性が向上する。また、S n で表面処理した材料のリサイクルという観点からも S n を含有する銅基合金であることが望ましい。しかしながら、S n の添加量が多くなると、導電率が低下するだけでなく、熱間割れが発生し易くなる。また、S n の含有量が多くなると高コストになる。したがって、S n の含有量は 0. 2 ～ 1 2. 0 重量%の範囲内で選択することができる。ばね材料として使用する場合は望ましい S n の含有量は、0. 3 ～ 8. 0 重量%である。S n が 0. 2 重量%未満であると、S n の固溶強化による強度の向上が不十分であり、1 2. 0 重量%を超えると δ 相や ϵ 相などの相が過度に析出して冷間加工性が低下する。

【 0 0 2 6 】

また、銅基合金に、0. 0 1 ～ 1 0. 0 重量%の M n と、0. 0 1 ～ 1 0. 0 重量%の A l と、0. 0 1 ～ 3. 0 重量%の S i と、0. 0 1 ～ 1 5. 0 重量%の N i と、0. 0 1 ～ 5. 0 重量%の F e と、0. 0 1 ～ 5. 0 重量%の C r と、0. 0 1 ～ 2. 5 重量%の C o と、0. 0 1 ～ 3. 0 重量%の T i と、0. 0 1 ～ 4. 0 重量%の B i と、0. 0 5 ～ 4. 0 重量%の P b と、0. 0 1 ～ 2. 0 重量%の M g と、0. 0 1 ～ 0. 5 重量%の P と、0. 0 0 0 5 ～ 0. 5 重量%の B と、0. 0 1 ～ 0. 1 重量%の C a と、0. 0 1 ～ 0. 1 重量%の Y と

、0.01～0.1重量%のSrと、0.01～1.0重量%のBeと、0.01～0.5重量%のZrと、0.1～3.0重量%のNbと、0.1～3.0重量%のVと、0.1～3.0重量%のHfと、0.1～3.0重量%のMoと、0.1～3.0重量%のTaのうちの1種または2種以上の元素を添加することにより、0.2%耐力、強度、ばね限界値などの機械特性を向上させることができる。また、Si、Ni、Mgなど添加元素を選択することにより、耐力腐食割れ性および耐力緩和特性を向上させることができる。また、Crを添加することにより、耐熱性、耐力緩和特性および耐力性を向上させることができ、Mg、Fe、Cr、Si、Ca、Pを添加することにより、鑄造組織の微細化による熱間割れを抑制することができる。さらに、Pb、Biを添加することにより快削性が向上する。

【0027】

上記の添加元素を添加することにより、上記の範囲の下限值よりも低い値では、その効果が期待できず、上記の範囲を越えると、熱間加工性が低下するだけでなく、コスト面における不利をもたらす。

【0028】

次に、SnとZnと他の添加元素の間の含有量の関係について説明する。Cu-Zn合金にSnを添加すると、Cu-Zn合金の耐力緩和特性および耐力腐食割れ性を向上させることができる。しかしながら、ZnとSnの共存下では、液相線と固相線の差が大きくなり、Cの存在下でも熱間加工時の割れが発生し易くなる。良好な熱間加工性を得るためには、Znの含有量X（重量%）とSnの含有量Y（重量%）の間に式（1）の関係が成り立つことが望ましい。

$$X + 5Y \leq 50 \quad (1)$$

【0029】

また、Mn、Al、Si、Ni、Fe、Cr、Co、Ti、Bi、Pb、Mg、P、B、Ca、Y、Sr、Be、Zr、Nb、V、Hf、Mo、Taなどの添加元素を加えた場合も熱間加工性が変化する。このような場合、Znの含有量X（重量%）とSnの含有量Y（重量%）とその他の添加元素の総量Z（重量%）の間において、式（2）、（3）、（4）のいずれも満たされることが望ましい

。

$$X + 5Y + 4Z \leq 50 \quad (2)$$

$$X + 4Z \leq 50 \quad (3)$$

$$5Y + 4Z \leq 45 \quad (4)$$

【0030】

上記の範囲を越える添加元素量になると、鑄造時に熔融凝固範囲が広くなり、たとえCを含有させた場合でも、熱間加工時の割れが発生し易くなる。

【0031】

次に、相の関係について説明する。上記の添加元素の組合せによっては、 α 相以外の第二相が生成する。この第二相として、Cu-Zn β 相、 γ 相、 ϵ 相、Cu-Sn β 相、 ϵ 相、 η 相、 δ 相などが挙げられる。また、NiとSiを共添することによるNi-Si化合物、NiやFeとPを共添することによるNi-P化合物やFe-P化合物、CとFeやSiなどを共添することによるFe₃CやSiCなどが挙げられる。また、Cr、Ti、Bi、Pbなどは単体で析出物を形成する。このような添加元素の添加および共添による析出物、例えば、CrやTiなどの高融点の析出物、Ni-Si化合物、Ni-P化合物などは、銅基合金の耐応力緩和特性を向上させる効果があり、BiやPbなどの析出物は、快削性を向上させる効果がある。しかしながら、これらの第二相、場合によって第三相の融点が800℃以下であり、その体積分率が20%以上である場合には、加熱時に第二相や第三相が熔融して、熱間割れが発生することがある。したがって、 α 相以外の相としては、800℃以下の低融点の相の体積分率が20%以下であることが望ましい。

【0032】

次に、不純物について説明する。不純物のうちSおよびOはできるだけ少ない方が望ましい。Sを少量含有しても、熱間圧延における材料の変形能が著しく低下する。特に、電解銅などをそのまま鑄造原料に使用した場合などにSが多く含まれることがあるが、この値を規制することにより、熱間圧延における割れ防止につなげることができる。このような効果を実現するためには、Sの量が30 ppm以下、好ましくは15 ppm以下であることが必要である。また、Oを多量

に含有すると、S nなどの合金成分や、脱酸剤として添加した、例えば、M g、P、A l、Bなどが酸化物を形成して、熱間加工性を低下させるだけでなく、めっき密着性などの銅基合金の諸特性を劣化させる可能性があるため、O含有量は50 p p m以下であることが望ましい。

【0033】

次に、本発明による銅基合金の製造方法の実施の形態について説明する。

【0034】

まず、溶解・鑄造工程について説明する。本発明による銅基合金の製造方法の実施の形態では、銅基合金に適量のCを含有させることによって、熱間加工性の向上を図っている。ここで、CはC u中の固溶度が小さいこと、Cの比重はC uに比べて小さいことにより、銅基合金の溶湯にCをそのまま溶解または分散させても、所定のC組成を得ることが難しい。この問題を解決するため、鋭意研究を行った結果、以下の方法によってC u合金中にCを含有させることができることがわかった。

【0035】

原料を溶解するに際して、材料の製造工程中で発生する端材またはプレス打抜き屑などの表面積が大きくなるような材料を中心に原料として使用することができる。このような端材やプレス打抜き屑は、スリット油やプレス打抜き油などの油分や、表面に吸着したススや繊維などのCを含んでいる。そのため、溶解時において溶湯中にCを導入することができる。ここで、端材としては、スリット屑やコイル先後端の不要部などが挙げられる。このように、C uやZ nなどの鑄造原料である端材や、プレス打抜き屑中のCを利用することにより、C u中で固溶度の小さいCを溶湯中に分散させることができる。また、スクラップを鑄造原料として利用することが可能なため、コスト的にも有利である。

【0036】

使用する原料は、液相線温度が1050℃以下の銅基合金を多く使用することが望ましい。例えば、Z nを多く含む銅基合金では、Z nを20重量%以上含む銅基合金が該当し、S nを含む合金では、S nを6重量%以上含む銅基合金が該当する。これは、融点が低くなることにより溶解時間が短くなること、溶解温度

が低くなることにより溶解作業中にロスするCの量を少なく抑えることができること、溶解中に含有する成分元素が溶湯表面で酸化皮膜を形成してCのロスを防ぐことができることなどによると考えられる。ZnやSnなどの添加元素の含有により、融点が1000℃以下の材料を原料として使用することにより、より好ましい効果が得られる。このような融点が低い原料の使用量は、溶湯の重量に対して20%以上であるのが好ましい。20%以下ではこのような効果が十分に得られないからである。

【0037】

また、表面にSnめっきのようなSnで表面処理を施した材料の端材やプレス打抜き屑であれば、さらに効果的にCを残存させることができる。これは、Snの表面処理材を使用することにより表面の油分の残存量が多くなること、Snめっき工程やCu下地めっきに含まれるCを利用することができること、溶解過程でSnが最初に溶解するために表面に吸着したCの安定性が増すことなどによると考えられる。さらに、Snの原料費やSnめっきの剥離費用が低減できることにより、経済的にも有利である。

【0038】

また、必要に応じて、Cを含有させるため、またはCの含有量を増やすために、Fe-CなどのCと化合物を生成する合金や、Cの固溶度が大きい金属の母合金を使用する方法も有効である。ただし、前述の成分範囲内であることが必要である。また、十分に攪拌を行って溶湯中に均一にCを分散させることも重要である。

【0039】

さらに、上記のように溶湯中にCを含有させた場合でも、Cには脱酸効果があるため、脱酸過程においてCがロスすることがある。溶湯中に固溶または分散させたCのロスを防ぐための方法として、以下の方法が挙げられる。

【0040】

まず、溶解・鋳造時のるつぼの表面やディストリビュータの表面を、木炭やC粉末などのCを70%以上含む固形物で被覆する方法が挙げられる。この方法を使用することにより、Cの酸化ロスを少なくすることができる。また、被覆に利

用したCを70%以上含む固形物と溶湯との反応により、Cを溶湯中に含有させる効果も期待できる。さらに、溶湯の酸化によるSnなどの添加元素の酸化物の生成を抑えることができるという効果も得られる。同様に、溶解に使用するるつばや、溶解後に鑄造まで保持するるつばや、鑄型などにCを70%以上含むるつばを使用する方法も効果的である。

【0041】

次に、CよりOとの親和力の強い固体脱酸剤を利用する方法が挙げられる。具体的には、B、Ca、Y、P、Al、Si、Mg、Sr、Mn、Be、Zrを添加する方法である。これらの固体脱酸剤を添加することにより、CとOの反応より優先的に溶湯中のOと反応し、溶湯中のCの量の減少を抑制することができる。また、これら固体脱酸剤と成分元素は、化合物を生成し、鑄造時の鑄塊の結晶粒微細化効果をもたらすことが可能である。

【0042】

具体的には、B-O系やB-C系などの化合物、Ca-S系やCa-O系の化合物、Mg-O系の化合物、Si-C系やSi-O系の化合物、Al-O系の化合物などの酸化物、炭化物および硫化物が挙げられる。これら化合物は、溶湯中に微細に分散し、凝固時に核生成サイトとして働き、鑄造組織の微細化や粒界の均一化に効果をもたらす。

【0043】

脱酸元素の添加量としては、溶湯の重量に対して0.005%以上であり、0.5%以下であることが望ましい。0.005%未満では十分な効果を得ることができず、0.5%より多いと経済的に好ましくないからである。この添加量は、合金中に残存する成分量ではなく、添加する重量である。当然、添加量に対して、酸化などによるロスによって合金中に含まれる成分量は低下する。

【0044】

上記のCを含有させる方法および溶湯の酸化防止方法は、それぞれ単独でも使用できるが、複合して使用することによって、より効果を発揮する。

【0045】

【実施例】

以下、本発明による銅基合金およびその製造方法の実施例について詳細に説明する。

【0046】

[実施例1～8、比較例1～4]

表1に化学成分を示す各銅基合金の原料を、シリカ (SiO_2) を主材料とするるつぼに入れ、1100℃まで昇温し、溶湯の表面をCの粉末で被覆した状態でそれぞれ30分間保持することにより溶解した後、縦型の小型連続铸造機を用いて、 $30 \times 70 \times 1000$ (mm) の铸塊に铸造した。ここで、各銅基合金の原料については、JISC2600 (Cu-30Zn) のSnめっきスクラップを表1に示す重量比で使用し、その他の原料として、無酸素銅 (JISC1020)、Zn地金およびSn地金を利用して成分を調整した。脱酸材として使用したB、MgおよびSiは、Cu-B母合金、Cu-Mg母合金およびCu-Si母合金を使用して原料と一緒に溶解することによって添加した。また、CrおよびNiは、Cu-Cr母合金およびNi地金を利用して添加した。また、比較例4では、市販の無酸素銅のスクラップを使用し、残部をZnおよびSnが所定の成分になるように調整した。

【0047】

その後、水素と窒素が1：1の混合雰囲気下で各铸塊を820～850℃に加熱した後、厚さ5mmまで熱間圧延を行った。この熱間圧延後の試験片について、表面やエッジの割れの有無から熱間加工性を評価した。この評価の方法としては、表面を酸洗後に24倍の実体顕微鏡観察によって割れが全く観察されないものを○、割れが観察されたものを×とした。この熱間加工性の評価結果を表2に示す。

【0048】

ここで、表1に示す化学成分の分析については、熱間加工後の試験片の幅方向中央部から切り出した分析サンプルについて、CおよびSの分析は、微量炭素硫黄分析装置 (堀場社製EMIA-U510)、その他の元素の分析は、ICP-質量分析装置 (HP社製AGILENT7500i) を用いて行った。表1において、CおよびSが10ppm以下であった場合を「-」で示し、「その他」で

示される元素が添加されていない場合を「－」で示している。

【0049】

【表1】

	成分分析結果表					初期投入 時の原料 中のC26 00めっ きスクラ ップの重 量比(%)
	Zn (wt%)	Sn (wt%)	C (ppm)	S (ppm)	その他	
実施例1	25.2	0.91	90	－	－	20
実施例2	25.3	0.72	440	－	－	50
実施例3	24.8	0.73	200	－	B: 10ppm	20
実施例4	25.1	1.12	250	－	B: 10ppm	50
実施例5	25.1	0.79	160	20	Mg: 0.1wt%	50
実施例6	25.0	0.61	80	－	Si: 0.2wt%	50
実施例7	23.8	0.88	200	15	Ni: 0.3wt%	40
実施例8	21.3	1.52	90	－	－	30
比較例1	23.8	0.85	－	－	－	0
比較例2	24.9	0.72	15	－	－	10
比較例3	24.1	0.81	15	－	Cr: 0.1wt%	0
比較例4	24.9	0.76	－	15	－	0

【0050】

【表 2】

	熱間圧延試験結果
実施例 1	○
実施例 2	○
実施例 3	○
実施例 4	○
実施例 5	○
実施例 6	○
実施例 7	○
実施例 8	○
比較例 1	×
比較例 2	×
比較例 3	×
比較例 4	×

【0051】

表 2 に示すように、実施例 1 ～ 8 の銅基合金は、熱間圧延時に割れが観察されず、熱間加工性に優れていることがわかった。また、C の量が少ない比較例 1 ～ 4 では、熱間圧延によって圧延方向と垂直方向に複数の割れが発生した。割れの発生部分をエッチングした後に光学顕微鏡により観察したところ、割れが結晶粒界に沿って発生しており、粒界割れであることが確認された。

【0052】

また、実施例 1 ～ 8 と比較例 1 ～ 4 の比較から、本発明による銅基合金の製造方法によって溶解・鋳造を行うことにより、銅基合金中に C を含有させることができることがわかる。

【0053】

[実施例 9 ～ 10、比較例 5]

次に、より大規模な条件における熱間加工性に与える C の影響を確認するため、シリカを主材料とするるつぼ中において、表 3 に示す化学成分の各銅基合金をそれぞれ 15000 kg 溶解し、それぞれについて縦型連続鋳造機によって 180 mm × 500 mm × 3600 mm の鋳塊を 4 本ずつ得た。使用したモールドとしては、表面の研磨を繰返しなが JISC 2600 や JISC 2801 などの

C u - Z n 系の銅合金を 5 0 0 0 回以上鑄造して表面の摩耗の進んだ銅製のモールドを使用した。

【 0 0 5 4 】

【表 3】

	成分分析結果				
	Zn (wt%)	Sn (wt%)	C (ppm)	S (ppm)	O (ppm)
実施例 9	2 5 . 1	0 . 8 2	2 3 0	—	3 0
実施例 1 0	2 4 . 8	0 . 7 3	9 0	—	2 0
比較例 5	2 4 . 9	0 . 7 6	—	1 0	2 0

【 0 0 5 5 】

実施例 9 および 1 0 の銅基合金では、主原料として、表面に油のついた C 2 6 0 0 の S n めっきスクラップを使用した。また、実施例 9 および 1 0 の銅基合金を鑄造する際には、溶解・鑄造時の溶湯表面については、るつば表面とターンディッシュ表面を木炭およびカーボン粉末を用いて被覆を行った。これに対して、比較例 5 の銅基合金では、C 1 0 2 0 および C 1 1 0 0 の C 含有量が 1 0 p p m 以下であるスクラップを C u の原料とし、溶解・鑄造時に溶湯のカーボン粉末による被覆を行って鑄造した。従って、比較例 5 の銅基合金では、C と接触した場所が溶湯表面だけである。

【 0 0 5 6 】

その後、鑄塊を 8 7 0 ℃で 2 時間保持した後、熱間圧延を行い、厚さ 1 0 . 3 mm の熱間圧延材を得た。この過程で熱間圧延材の表面を観察し、4 本の全てのコイルで割れが観察されなかったものを○、割れが観察されたものを×として熱間加工性の評価を行った。この熱間加工性の評価結果を表 4 に示す。

【 0 0 5 7 】

ここで、成分の調整および分析は、実施例 1 と同様に行った。また、酸素の分析は、酸素窒素同時分析装置（L E C O 社製 T C - 4 3 6）を用いて行った。

【 0 0 5 8 】

【表 4】

	熱間圧延試験結果
実施例 9	○
実施例 10	○
比較例 5	×

【0059】

実施例 9～10 および比較例 5 のそれぞれについて、鑄造時には表面欠陥のない良好な鑄塊が得られた。また、鑄塊の表面観察からは、実施例 9 および 10 と比較例 5 の銅基合金において差異は見られなかった。

【0060】

表 4 に示すように、それぞれ 230 ppm および 90 ppm の C を含有する実施例 9 および 10 の銅基合金は、鑄造時のケークの割れや熱間圧延時の割れなどの発生がなく、熱間加工性に優れていることが確認された。また、同一の条件で熱間圧延を行った比較例 5 では、熱間圧延時に複数個の割れが観察された。

【0061】

このように、実施例 9 および 10 の銅基合金は、熱間加工性に優れ、熱間圧延時の割れの発生を抑制することができるため、高い歩留りで製品を得ることができる。

【0062】

また、実施例 9 および 10 の方法を用いることにより、鑄塊中に C が存在する状態で鑄造を行うことができることがわかる。鑄塊中の C については、鑄塊の先端および後端についても成分分析を行ったが、その差は小さかった。

【0063】

[実施例 11、比較例 6～7]

上記のように製造した条の材料特性を確認するため、実施例 11 として、実施例 10 と同じ銅基合金について、冷間圧延と焼鈍を繰返して、厚さ 1 mm で結晶粒径が約 10 μ m の冷間圧延材を得た後、この冷間圧延材を板厚 0.25 mm まで圧延し、最終工程で 230℃ の低温焼鈍を施して、得られた条材から試験片を採取した。

【 0 0 6 4 】

以上のようにして得られた条材を用いて、0. 2 %耐力、引張強さ、ヤング率、導電率、応力緩和率および応力腐食割れ寿命の測定を行った。0. 2 %耐力、引張強さおよびヤング率の測定は J I S - Z - 2 2 4 1、導電率は J I S - H - 0 5 0 5 に従って行った。応力緩和試験は、圧延方向と平行方向について行い、試料表面に 0. 2 %耐力の 8 0 %に当たる曲げ応力を加え、1 5 0 ℃で 5 0 0 時間保持し、曲げぐせを測定することによって行った。また、応力緩和率は、下記の式によって計算した。

$$\text{応力緩和率 (\%)} = [(L_1 - L_2) / (L_1 - L_0)] \times 100$$

[L₀ : 治具の長さ (mm)、L₁ : 開始時の試料長さ (mm)、L₂ : 処理後の試料端間の水平距離 (mm)]

【 0 0 6 5 】

応力腐食割れ試験は、圧延方向と平行方向について行い、0. 2 %耐力の 8 0 %に当たる曲げ応力を加え、1 2. 5 %のアンモニア水を入れたデシケータ内に保持することによって行った。暴露時間は、1 0 分単位とし、1 5 0 分まで試験した。暴露後に各時間試験片を取り出して、必要に応じて皮膜を酸洗除去し、光学顕微鏡で 1 0 0 倍の倍率で割れを観察した。そして、割れを確認した 1 0 分前の時間を応力腐食割れ寿命とした。

【 0 0 6 6 】

また、比較例として、比較例 5 と同じ成分の銅基合金について実施例 1 1 と同様に冷間圧延・焼鈍を行った銅基合金（比較例 6）および市販の黄銅 1 種（C 2 6 0 0）で最も高強度な質別である S H（H 0 8）材（比較例 7）を用いて、実施例 1 1 と同様の試験を行った。これらの試験結果を表 5 に示す。

【 0 0 6 7 】

【表 5】

		実施例 11	比較例 6	比較例 7
縦弾性係数	L.D.	109	109	112
	T.D.	116	118	119
引張強さ (N/mm ²)	L.D.	821	818	672
	T.D.	931	930	791
0.2%耐力	L.D.	856	850	641
	T.D.	819	820	715
導電率 (%IACS)		24.8	25.4	27.2
応力緩和率 (%)		15.4	18.2	49.2
応力腐食割れ寿命 (min)		120	100	20

注: L.D.: 圧延方向と平行方向

T.D.: 圧延方向と垂直方向

【0068】

表 5 に示す結果から、実施例 11 の銅基合金は、C の含有により、Cu-Zn-Sn 系合金に対して、耐応力腐食割れ性および耐応力緩和特性が向上することがわかる。また、優れた機械特性と導電率を併せもっており、コネクタ用材料として最適であることがわかる。

【0069】

【発明の効果】

上述したように、本発明による銅基合金は、熱間加工性に優れており、また、本発明による銅基合金の製造方法では、銅基合金に微量の C を含有させることにより、容易に且つ歩留り良く銅基合金を得ることができる。さらに、本発明による銅基合金を、端子やコネクタなどの電気電子部品や、ばね材料に利用することにより、より安価に優れたばね性を有する部品を製造することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 Zn または Sn の少なくとも一方を含有し且つ熱間加工性に優れた銅基合金、およびその銅基合金を簡便に製造することができる銅基合金の製造方法を提供する。

【解決手段】 0. 2 ～ 1 2 重量%の Sn と 8 ～ 4 5 重量%の Zn の少なくとも一方を含む銅基合金の原料として、表面積が大きく表面に C が吸着した銅基合金、液相線温度が 1 0 5 0 ℃以下の銅基合金、Sn で表面処理した銅基合金または 2 0 ～ 1 0 0 0 p p m の C を含有する銅基合金を使用することにより、熱間加工性に優れた銅基合金を得る。必要に応じて、銅基合金の原料を溶解する際に、銅基合金の原料を C を 7 0 % 以上含む固形物で被覆してもよく、あるいは、C より O との親和力が強い固体脱酸剤を溶湯の重量に対して 0. 0 0 5 ～ 0. 5 重量%添加してもよい。

【選択図】 表 1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 3 - 0 1 3 0 3 8	
受付番号	5 0 3 0 0 0 9 3 5 9 0	
書類名	特許願	
担当官	第五担当上席	0 0 9 4
作成日	平成 1 5 年	1 月 2 3 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成15年 1月22日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 3 - 0 1 3 0 3 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 2 2 4 7 9 8]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 7 日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区丸の内 1 丁目 8 番 2 号

氏 名

同和鉱業株式会社